1. Copie

4 Juillet 1892

(2)

M. Bourgoin

Concours pour le Prix Lebeault.

Bussy & Buignet – Leurs travaux Scientifiques et en particulier leurs recherches sur HCy & la Moutarde Noire

M. Bussy, l'un des éminents directeurs de cette école & M. Buignet, un professeur de Physique doublé d'un savant distingué & d'un observateur d'une sagacité rare ont fait soit ensemble, soit séparément une foule de travaux d'une grande importance scientifique. Ils ont jeté un jour tout nouveau sur des questions intéressant au plus haut point la Pharmacie.

Dans son Histoire de la Pharmacie, exposée dans ~~que Monsieur le Professeur Bourgoin nous a exposée l'an dernier~~, développée au commencement de l'an dernier, Monsieur le Professeur Bourgoin s'est attaché à nous montrer quels grands services ont rendus ces deux savants. Mais je dois avouer que ces faits sont déjà loin dans ma mémoire, & que je comptais un peu sur ~~l'été~~ le cours de l'hiver prochain pour les mieux classer & les retenir.

Cependant, outre les travaux sur CyH & sur la moutarde noire que nous remémore le titre du Concours, je citerai encore les recherches sur le plâtrage des vins. J'aurais encore à parler des travaux de Buignet sur le pouvoir rotatoire d'un grand nombre de substances,

(Commencer plutôt par l'acide Sulfhydrique - p. 4)

Plâtrage des Vins

On sait que dans le Midi, notamment aux environs de Montpellier, les viticulteurs ont la mauvaise habitude d'ajouter du plâtre au moût en fermentation, dans le double but d'avoir un vin ~~plus limpide~~, d'une coloration plus vive & plus agréable à l'œil, & aussi pouvant mieux résister au transport.

Longtemps, on s'est posé cette question : le plâtrage des vins est-il ~~une~~ une pratique nuisible ? Grâce aux travaux des deux savants qui nous occupent, on peut aujourd'hui répondre hardiment oui & elle est la cause de beaucoup de ~~[illegible]~~ gastrites chroniques aujourd'hui si fréquentes.

Voyons un peu en effet ce qui se passe quand au moût d'un vin en fermentation on ajoute du plâtre.

Nous savons que ce moût est riche en Crème de tartre. Celle-ci n'est autre que le tartrate acide de potasse $C^8H^5KO^{12}$

Lors donc qu'on ajoute du plâtre, du sulfate de ~~[illegible]~~ chaux $Ca^2S^2O^8$ deux réactions se produisent simultanément. L'une indiquée par Bussy & Buignet, l'autre par Gerhardt & Chancel :

(1°) 2 molécules de crème de tartre réagissent sur une molécule de sulfate de chaux pour donner du tartrate neutre de chaux & du sulfate acide de potasse :

$$2\,C^8H^5KO^{12} + Ca^2S^2O^8 = C^8H^4Ca^2O^{12} + S^2KHO^8$$

(2°) Le sulfate ~~neutre~~ acide de potasse ainsi formé réagit à son tour sur une nouvelle molécule de crème de tartre & nous donne de l'acide tartrique libre & du sulfate neutre de potasse : Réaction qu'on peut exprimer par l'équation suivante :

$$C^8H^5KO^{12} + S^2HKO^8 = C^8H^6O^{12} + S^2K^2O^8$$

Eh bien. Le moût naturel renferme avons-nous dit de la crème de tartre. Celle-ci se dissout dans le mélange ~~de~~ d'eau alcoolisée & des divers principes qui constituent le vin naturel, mais elle ne s'y dissout qu'en assez faible proportion : 7 ou 8 grammes par litre. C'est en grande partie à ~~et~~ ce bitartrate de potasse (& en partie aussi à l'acide tartrique libre) que le vin doit son acidité. Si donc l'on avait ajouté le plâtre au vin terminé, il y aurait eu la double décomposition ~~[illegible]~~ représentée par les équations que j'ai formulées ci-dessus, mais il est facile de voir ~~[illegible]~~ aussi par ces mêmes équations que l'acidité totale n'aurait pas été changée. Elle serait due à $C^8H^6O^{12}$ libre ou à du sulfate acide de potasse mais elle reste la même. Le sulfate de chaux en excès resterait

aurait dû être ~~att~~ produite par $C^8H^5KO^{12}$

indissous, & le mal produit par le plâtrage ne serait pas bien considérable.
Mais j'ai fait remarquer plus haut que l'addition forte sur le marc : Oh alors, les conditions sont changées.

La double décomposition a lieu comme tout à l'heure, mais aussitôt, le vin cessant d'être saturé par la crème de tartre dissout une nouvelle proportion de ce sel & l'acidité augmente proportionnellement. De plus, ce n'est pas une pris ici, ni une poignée de sulfate de chaux que nos bons vignerons ajoutent à leur cuve, non, ils y lancent le plâtre à pleines assiettées, & alors, on se trouve en présence de vins contenant une proportion de sulfate de potasse qui peut s'élever à la dose énorme de 6 à 8 & même 10 gr par litre. Et puis, qu'arrive-t-il ? le vin est devenu trop acide, il reste invendable : N'allez pas croire qu'il sera perdu pour cela ; la litharge est si bonne pour adoucir un bel vin & lui enlever son âcreté !

Je n'ai pas à m'appesantir ici sur la toxicité des sels de potasse : il y a bien longtemps déjà qu'elle a été mise absolument hors de doute. Aussi, les vins plâtrés sont-ils très dangereux : On les boit sans s'apercevoir le plus souvent de la manipulation, & l'on a vu absorber ainsi, des doses énormes de sel de potasse, doses qui répétées journellement provoquent de graves désordres & c'est alors que le malade pense à faire analyser son vin. C'est alors qu'il va trouver son pharmacien, le priant de lui dire si son vin est plâtré, & dans quelles proportions.

On sait que la circulaire ministérielle permet 2 g. de sulfate de potasse par litre, comme maximum.

C'est là une question qu'il est bien facile de résoudre : En effet le vin naturel ne contient ni acide sulfurique libre ni sulfates. Si donc il précipite par le Chlorure de Baryum, c'est qu'il contient un sulfate, & d/ce cas, c'est toujours du sulfate de potasse. On pourra donc faire une solution titrée de BaCl, dont on connaîtra la valeur par rapport au sulfate de potasse, & la verser peu à peu au moyen d'une burette graduée d/s un volume déterminé de vin, jusqu'à cessation de précipité.

~~On peut encore d/ des volumes égaux de vin verser successivement 5, 10, 15, 20 c.c. de réactif & voir~~

On peut aussi d/ un volume donné de vin, verser un excès de BaCl & doser par peser le sulfate de Baryte précipité (disons en passant que pour que le $BaSO^4$ soit assez dense & assez compact pour ne pas traverser les filtres, il faut opérer la précipitation en pleine ébullition). Du poids de $BaSO^4$ obtenu, il est facile d'en déduire d'après les équivalents le poids du sulfate de potasse contenu d/ le volume de vin sur lequel on a opéré, & cela de passer outre

Acide Cyanhydrique

Beaucoup des données que l'on possède aujourd'hui sur l'acide Cyanhydrique sont dues aux travaux de M.M. Bussy & Buignet, ou ont eu leur origine dans ces travaux. Par conséquent, le meilleur moyen de rester dans les limites du concours sera de faire ~~[illegible]~~ ~~en faisant~~ l'histoire de ce corps aussi complète ~~que~~ que ~~me~~ le permettront mes connaissances & le temps dont je dispose.

L'acide Cyanhydrique $C^2Az H$ n'est pas, à proprement parler, un acide véritable. C'est un nitrite, le nitrite formique. C'est-à-dire qu'il dérive du formiate d'Ammoniaque $C^2H^2O^4, Az H^3$ ou $C^2H^5AzO^4$ par perte de 2 molécules d'eau $2H^2O^2$. Il se forme aussi quand on fait jaillir une série d'étincelles d'induction dans un mélange d'azote & d'un carbure d'Hydrogène (notamment C^4H^2). ~~C'est~~ Ce sont là ~~un~~ 2 moyens d'obtenir ce corps, mais on a le plus souvent recours à ~~[illegible]~~ d'autres procédés ~~suivants~~ notamment à celui qui consiste à décomposer le Cyanure de Mercure $Hg Cy$ par un courant d'acide Chlorhydrique gazeux $HgC^2Az + HCl = HgCl + C^2AzH$ ~~ou bien en décomposant ce même cyanure~~ ~~On peut encore~~ ~~par un courant de HS. $HgCy + HS = HgS + C^2AzH$ On arrête alors qu'il reste encore un peu de Cyanure blanc, non transformé en sulfure noir, autrement un peu de HS se mêlerait à C^2AzH.~~ On a encore très souvent recours au procédé au ferrocyanure ($FeCy^3K^2$) Bioxyde de manganèse & acide sulfurique SO^4H^2 (MnO^2)

Dans les ~~deux~~ deux cas, l'acide cyanhydrique obtenu est anhydre. On peut le recueillir tel en le condensant dans un récipient refroidi ou le recueillir dans une quantité d'eau déterminée; c'est en effet possible de calculer la quantité ~~[illegible]~~ de nitrile formiq. dégagée dans la réaction à laquelle on a recours & de faire ainsi une solution de ce ~~gaz~~ corps à un titre déterminé. (on doit cependant titrer comme nous l'indiquerons tout-à-l'heure)

Dans la ~~réaction~~ procédé ~~au~~ de Gay-Lussac au ferrocyanure, tel que nous l'avons indiqué, on obtient une partie seulement ~~de l'acide cyanhydrique~~ de l'acide cyanhydrique ~~le cyanogène [illegible]~~ ~~est dégagé transformé en Acide Cyanhydrique~~, & ~~c'est~~ je crois que ce sont précisément Bussy & Buignet qui ont démontré que l'addition de Chlorhydrate d'Ammoniaque ~~[illegible]~~ permettait d'obtenir ~~[illegible]~~ un rendement presque théorique. Il reste dans la cornue une matière bleuâtre qu'on regarde ~~sans être absolument sûr~~ comme du ferrocyanure ferrique. Cependant on n'en est pas absolument sûr & M. le professeur Prunier nous a fait voir que ce résidu peut très bien être un mélange assez complexe.

Une autre méthode d'obtenir de l'Acide Cyanhydrique consiste à traiter du Cyanure de mercure par le gaz sulfhydrique : Il s'effectue encore une ~~[illegible]~~ double décomposition, du sulfure de mercure ~~noir~~ noir se produit & en même temps il se forme ~~de l'acide Cyanhydrique~~ du nitrile formique. (On s'arrête alors qu'il reste encore un peu de Cyanure blanc non transformé en sulfure noir autrement un peu de HS viendrait souiller l'acide cyanhydriq. obtenu.

Enfin, et c'est là une question qui nous intéresse beaucoup,

nous, ~~ph~~armaciens, l'acide cyanhydrique se forme encore dans le dédoublement de certains composés ~~glucosides~~ sous l'influence de ferments particuliers : Les Amandes Amères renferment, ~~dans~~ isolés dans des cellules spéciales, de ~~l'amygdaline~~ l'Amygdaline & de l'Emulsine. ~~Celle-ci est le ferment soluble qui, en présence~~ Lorsqu'on broie les amandes & qu'on jette le tout dans l'eau, le ferment soluble, l'Emulsine, agit sur l'Amygdaline qu'il hydrate & qu'il dédouble : on obtient un mélange d'aldéhyde benzoïque $C^{14}H^6O^2$ & d'acide cyanhydrique $C^2Az\,H$. Par le bisulfite de soude on isole facilement l'aldéhyde sous forme d'un composé cristallisé.

L'acide Cyanhydrique est un Corps liquide à la température ordinaire. Il bout à + 26° ~~aussi~~ & ses vapeurs sont extrêmement toxiques, aussi est-ce un corps extrêmement dangereux à manier. Pur, si concentré, il s'altère rapidement, ~~mais les moindres impuretés pouvant une décomposition des plus complexes~~ En liqueur ~~en~~ étendue, au contraire, il peut se conserver pendant assez longtemps.

~~Il se combine directement~~ Avec les métaux il fournit des sels bien cristallisés, de Cyanures en tout comparables aux sels haloïdes fournis par l'action de HCl, HBr, HI, sur les métaux

~~Mais il y a plus~~ : Les ~~sels~~ Cyanures alcalins sont solubles dans l'eau, & ils présentent une réact. alcaline même en présence d'un assez grand excès d'acide cyanhydrique. Les Cyanures des métaux proprement dits sont insolubles dans l'eau, mais ils sont solubles dans les solutions des Cyanures alcalins : il se fait dans ce cas des cyanures doubles. Ceux-ci sont toxiques donc solubles : on peut dans chacun d'eux mettre en évidence les 2 métaux qui les constituent; ils sont toxiques ~~Le temps limité que j'ai à dépenser ma disposition~~

Mais il y a plus : On peut obtenir des Cyanures complexes solubles aussi, mais dans lesquels l'un des métaux ne peut plus être décelé par les réactifs ordinaires, si l'on n'a pas ~~isolé au~~ auparavant détruit la molécule. Ajoutons que ces cyanures ~~ne~~ ne sont pas toxiques. On admet que l'un des métaux, celui qui n'est pas mis en évidence par les réact. ord.es est combiné à ~~radical~~ 2 ou 3 (C^2Az) pour constituer un radical susceptible de s'unir à l'hydrogène pour donner un acide, ou à un métal pour donner un sel

Ces cyanures complexes ~~ne~~ peuvent être divisés en 2 classes : ~~les~~

① les ~~ferro~~ Cyanosels dont le type est le ferrocyanure $Fe(C^2Az)^3K^2$ dans lequel $Fe(C^2Az)^3$ constitue le ferrocyanogène capable de donner ~~le~~ l'acide ferrocyanhydrique $Fe\,Cy^3H^2$. Cet acide ~~est~~ isolé { Fe peut être remplacé par Ni, Co, Mn, Pt. .... Pt donne même un véritable platino-cyanure }

② les Cyanisels dont le type est le ferricyanure ~~$Fe^2Cy^6K^3$~~ auquel correspond le ferricyanogène Fe^2Cy^6 trivalent & l'acide ferricyanhydrique $Fe^2Cy^6H^3$ ~~trivalent~~ On admet des ~~nickelicyanures~~ cobalticyanures, des manganicyanures, mais pas de nickelicyanure platinicyanures

6/

L'acide Cyanhydrique est susceptible de se combiner aux alcools avec élimination d'eau en formant des composés analogues aux éthers simples. Mais ce ne sont point de vrais éthers, ce sont les homologues de l'acide cyanhydrique, ils constituent la classe des nitriles près de laquelle viennent se ranger leurs isomères les Carbylamines avec lui & le Cyanogène ou nitrile oxalique

Le temps limité dont je dispose ne me permets pas de m'étendre davantage sur l'acide cyanhydrique & ses nombreux dérivés, tous si intéressants cependant à plus d'un titre & je suis obligé de me contenter de citer les nitroprussiates, ~~les facilité...~~ les acides cyaniques & sulfocyaniques, & leurs éthers ~~les~~ et enfin toute l'intéressante série formée par les urées, & leurs dérivés. ~~Et enfin~~ ~~son Eau de Laurier Cerise dont CyH est le principe actif~~ De même la recherche toxicologique de l'acide cyanhydrique nous entraînerait trop loin. Cependant, je ne puis passer sous silence une réaction qui a beaucoup occupé l'esprit des chimistes & que Bussy & Buignet ont aussi travaillée. Je veux parler de l'action du Calomel sur CyH.

~~Ch~~ Eh bien, l'élève en pharmacie cité par M. Bourgoin, qui en a donné le premier l'explication avait raison quand il disait qu'il se forme du Cyanure de mercure, tandis que Bussy & Buignet se trompaient en affirmant la production d'HgCl

Aujourd'hui la thermochimie est venue éclairer la question : On sait que la formation de HCl gaz dégage plus de chaleur que la formation de HgCy sec & que HCl dissous dégage, pour se former, moins de chaleur que HgCy dissous

Aussi, HCl gazeux décompose HgCy sec : C'est la préparation classique du nitrile formique. Nous l'avons cité en commençant

Tandis que ~~HCl~~ en présence de l'eau, c'est au contraire CyH qui décompose le chlorure de mercure pour donner HgCy & mettre HCl en liberté, ce qui augmente l'acidité de la liqueur, ~~HCl~~ ~~étant~~ HCl étant, par rapport aux réactifs colorés, un acide plus énergique que CyH. D'ailleurs, M. le professeur Prunier a fait exécuter dans son laboratoire dernièrement des expériences concluantes à cet égard : il a réussi à isoler CyHg en nature

Dosage

C'est à Buignet que l'on doit le mode de dosage de l'acide Cyanhydrique ~~dans~~ pour l'eau de Laurier Cerise. ~~suivit prescrit par le Codex.~~ (prescrit par le Codex)

On sait que celle ci est obtenue par distillation des feuilles de Laurier Cerise en présence de l'eau. Les feuilles coupées & contusées ce point est très important, étant donné la localisation du principe actif. Les feuilles donc, coupées & contusées sont mises dans un alambic avec le double de leur poids d'eau. On distille pour recueillir ~~1 fois 1/2~~ un poids d'hydrolat égal à 1 fois 1/2 le poids des feuilles employées. On a ainsi une eau qui ~~titre~~ contient de 70 à 80 milligrammes de CyH par 100cc. Or le Codex prescrit de la ramener au titre de 0gr050 % par 100cc.

Le Procédé Buignet ~~est basé sur~~ qui est aussi nommé, le procédé indiqué au Codex est basé sur la réaction suivante :

Le sulfate de Cuivre donne avec l'Ammoniaque une coloration bleue intense. ~~mais si on met en pr... D'autre part, HCy et CuSO4 donnent du cyanure cuivreux incolore~~ Mais si l'on met en présence de l'acide Cyanhydrique, du sulfate de Cuivre & de l'ammoniaque, il se fait un cyanure double de cuivre & d'ammoniaque, soluble & incolore.

Si donc dans l'eau de Laurier Cerise additionnée d'un excès d'AzH^3 on verse du sulfate de Cuivre, il se formera le sel double dont je viens de parler & la liqueur demeurera incolore, mais dès qu'on aura un excès de ~~sel~~ sulfate de cuivre ~~par~~ rapport à l'acide Cyanhydrique, l'Ammoniaque s'y combinera & la teinte bleue apparaîtra.

On fait ~~donc~~ une solution de sulfate de Cuivre pur & cristallisé en dissolvant 23gr09 de ce sel dans ~~un litre~~ l'eau distillée & amenant au volume de 1 litre. [Chaque cent. cube de cette solut. correspond à 0,01 gr de CyH.] D'autre part on prend 100cc ~~d'eau~~ de l'hydrolat à essayer, on l'additionne d'un excès d'ammoniaque, & au moyen d'une burette graduée en centimètres cubes & dixièmes de c.c. on versera la solution titrée de ~~sel de~~ Cuivre. La division en dixièmes de cc. de la burette permet d'atteindre une approximation au milligramme. On arrête l'affusion de la liqueur dès l'apparition de la teinte bleue (Il est bon pour être plus sûr de soi d'opérer comparativement avec 100cc d'eau ammoniacale dans laquelle on aura mis 1 goutte de la solution titrée de Cuivre) On lit alors le volume employé : si l'on a versé par exemple 60 divisions de la burette, c'est que 100cc de l'eau essayée contiennent 0gr060 m/g. d'acide Cyanhydrique. Il est facile d'en déduire la quantité d'eau distillée qu'il faut ajouter à l'hydrolat obtenu pour ramener celui ci au titre de 50 m/gr prescrit par le Codex : ~~La quantité par~~

50 m/g. correspondant à 100gr de l'hydrolat titré du Codex

60 m/g. correspondant à $\frac{100 \times 60}{50} = 120$ gr.

Il faudra donc ajouter 20gr. d'eau distillée simple, par 100gr d'hydrolat obtenu. — (passer page 9.)

Moutarde Noire.

C'est encore à M. Bussy & Boutron qu'on doit l'étude du principe actif de la moutarde noire.

La farine de moutarde sèche est inerte. Vient-on à l'humecter d'eau? Oh alors elle ne tarde pas à exhaler une odeur piquante, irritant les yeux, &, si elle est appliquée sur la peau elle produit une vive chaleur, une rubéfaction intense qui peut même aller jusqu'à la vésication. Eh bien quel est le corps qui produit ces effets remarquables? C'est la question que se sont posés nos deux savants & qu'ils ont brillamment résolue:

La graine de moutarde noire contient ~~en~~ entre autres deux principes qui se trouvent isolés ds des cellules différentes: Un ferment soluble la myrosine & un glucoside le myronate de potassium.
Sous l'influence du ~~ferm~~ ferment, le glucoside fixe de l'eau & se dédouble en ~~[illegible]~~ glucose, ether allylsulfocyanique & sulfate de potasse. C'est ce sulfocyanure d'allyle qui constitue l'essence de moutarde & qui est le principe actif de la graine pulvérisée. M. M. Berthelot & de Luca en ont fait la synthèse par le propylène iodé. Ajoutons que l'ammoniaque donne la thiosinnamine cristallisée.

Bussy & Boutron ont isolé les deux principes. Comme toutes les mat. albuminoïdes, l'émulsine est coagulée par la chaleur & elle devient alors ~~inerte~~ Si donc on lave la farine de moutarde au sulfure de carbone pour enlever l'huile qu'elle contient; puis à l'alcool bouillant, celui-ci coagulera l'émulsine & dissoudra le Myronate de K. Celui-ci est purifié par des cristallisations ~~successives~~ répétées

Quant à l'émulsine, il est facile de ~~l'isoler~~ l'extraire de la graine de moutarde blanche, celle-ci ne contenant pas de myronate de potassium. On lave au sulfure de carbone les graines broyées puis à l'eau qui dissout le ferment. On ajoute alors de l'alcool qui précipite l'émulsine, on purifie celle-ci par des dissolutions & des précipitations successives mais il ne faut pas perdre de vue que ces opérations répétées ~~[illegible]~~ diminuent ~~[illegible]~~ de plus en plus l'activité de l'émulsine.

Ajoutons enfin qu'on a retrouvé des principes analogues ds d'autres crucifères: L'essence de raifort est encore du sulfocyanure d'allyle. L'essence de cochlearia est l'éther sulfocyanique d'un alcool butylique secondaire. C'est un ~~[illegible]~~ ~~[illegible]~~ butylsulfocarbimide secondaire.

(Retourner page 2 au plâtrage des Vins

J. Vosprin (3e feuille)

Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à l'eau de Laurier Cerise il arrive assez souvent que celle-ci devient laiteuse : La raison en est simple : L'aldéhyde benzoïque se combine à l'ammoniaque avec élimination d'eau pour former l'hydrobenzamide

$$C^{14}H^{6}O^{2} + AzH^{3} = C^{14}H^{7}Az + H^{2}O^{2}$$

Ajoutons en passant que celle-ci chauffée se transforme en Amarine. C'est un des exemples de synthèse des alcaloïdes que M. le professeur Bourgoin nous a cité dans son histoire de la pharmacie.

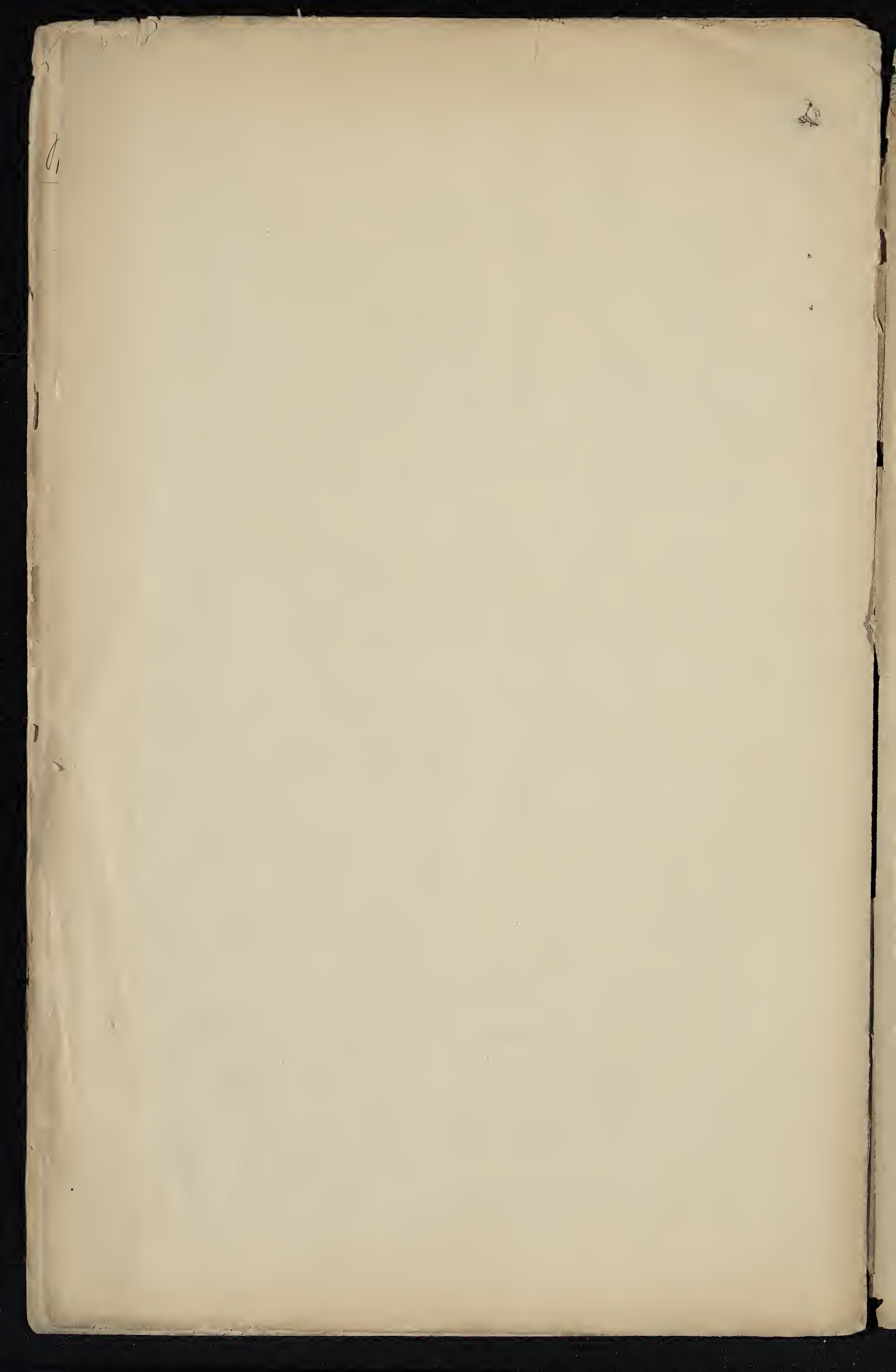
La production de ce trouble laiteux est fort gênante pour le dosage ; on y remédie par l'addition d'alcool qui dissout l'hydrobenzamide formé.

De plus il se ~~forme~~ produit souvent aussi une coloration rose et violet, coloration plus gênante encore que le trouble de tout à l'heure. La cause de cette coloration nous a encore été expliquée par M. Bourgoin, mais je dois avouer que je ne me la rappelle pas très bien, et de peur de l'exposer d'une façon défectueuse, je préfère passer outre.

Bien que sortant du sujet, je ne puis m'empêcher de blâmer hautement la pratique qui consiste à faire des eaux de Laurier Cerise, au moyen d'essence d'amandes amères, ou de nitrobenzine, d'un peu de Carbonate de magnésie et d'eau. Cet mélange n'est pas plus de l'eau de Laurier Cerise qu'un mélange d'eau, d'alcool et de Crème de tartre n'est du vin blanc. De plus, l'alcalinité de cette eau peut avoir de graves inconvénients, notamment pour la prépar. de solutions de chlorhydrate de morphine, ce sel se trouvant décomposé : M. Viron a indiqué le réactif sulfocarbazotique (solution de carbazol dans l'acide sulfurique) pour distinguer ces eaux : Avec l'eau de Laurier Cerise vraie, le réactif donne une color. rose, et par un excès d'hydrolat, un précipité bleu verdâtre. Avec l'ess. d'am. am. il donne une color. rouge. Avec l'ess. de mirbane, un pr. grisâtre.

Je ne parle pas du dosage de l'acide cyanhydrique par le procédé Liebig à l'état de cyanure d'argent, bien que ce procédé soit inscrit au Codex ; cela m'entraînerait par trop loin.

(Passer page 8 a - Moutarde noire.)



Sujet Liuy

N'est pas d'une lue

AB

Bussy & Buignet – Leurs travaux scientifiques

—

Bussy & Buignet, deux pharmacologistes distingués, ont en commun accompli des travaux remarquables en particulier sur l'action exercée par l'acide cyanhydrique sur le calomel et sur le dédoublement du myronate de potasse contenu dans la moutarde noire sous l'action de la myrosine –

On doit aussi à Buignet un procédé de dosage de l'C^2AzH procédé utilisé dans le titrage de l'eau de laurier-cerise.

De l'action de l'C^2AzH sur le Calomel – Cette action est importante au point de vue pharmaceutique – Il peut arriver que l'on ait à associer du calomel à un looch. Le looch contenant des amandes amères contient aussi par le fait de l'acide cyanhydrique –

On sait, en effet, que les amandes amères contiennent un glucoside, l'amygdaline qui au contact de l'eau et sous l'influence d'un ferment, l'émulsine ou synaptase, matière albuminoïde coagulable par la chaleur – se dédouble en 2 molécules de glucose, 1 molécule d'aldehyde benzylique ou essence d'amandes amères, et une molécule d'C^2AzH. Cette réaction est exprimée par l'équation suivante

$$C^{40}H^{27}AzO^{22}+2H^2O^2 = C^{14}H^6O^2 + 2C^{12}H^{12}O^{12} + C^2AzH$$

Les 2 corps sont dans les amandes amères renfermés dans des cellules spéciales et différentes. Les amandes douces ne contiennent pas ~~de myronate de~~ d'amygdaline.

Avant Bussy et Buignet, Soubeiran avait cru que le calomel dans les loochs au contact de l'C^2AzH donnait lieu à du cyanure de Mercure ~~et de~~ et l'HCl et Hg métallique d'après la réaction suivante

$$C^2AzH + Hg^2Cl = C^2AzHg + HCl + Hg$$ —

Mais ces deux pharmacologistes après recherches, admirent que l'C^2AzH ne jouait absolument qu'un rôle mécanique dans la réaction et servait à dédoubler le calomel en bi-chlorure de Hg et en Hg métallique –

$$C^2AzH + Hg^2Cl = C^2AzH + HgCl + Hg$$ —

C'est cette réaction qui a prévalu jusqu'ici.

Elle ne semble cependant pas conforme aux lois de la thermochimie. Tout récemment, en se basant sur cette non conformité aux dites lois, une notice est parue dans laquelle on faisait prévaloir la théorie de Soubeiran.

En solution concentrée, en effet, d'après le principe du travail maximum ~~le chlorure de mercure~~ l'HCl doit décomposer le cyanure de mercure en donnant HgCl et CyH –

Mais en solution étendue et c'est là le cas des loochs, c'est au contraire l'acide cyanhydrique qui doit décomposer le chlorure de mercure pour donner du cyanure de mercure et de l'HCl.

La théorie de Bussy et Buignet se trouve donc ébranlée par ce fait.

<u>Dosage de l'C^2AzH dans les cyanures alcalins et en particulier dans l'eau de laurier-cerise.</u>

Ce dosage se fait au moyen d'une solution titrée de sulfate de cuivre. Il est basé sur ce fait :

Une solution de sulfate de cuivre ajoutée à de l'eau de laurier-cerise en présence de l'AzH^3 ~~donne~~ forme un sel double, le cyanure de cuivre ~~et~~ d'ammonium qui est incolore ; quand tout C^2AzH est ainsi entré en combinaison un excès de sulfate de cuivre au contact de l'AzH^3 non combiné donne lieu à la coloration bleue caractéristique de l'oxyde de cuivre dissous dans l'AzH^3. C'est cette coloration qui indique le terme de la réaction.

$$2C^2AzH + 2AzH^3 + SO^3CuO = AzH^4Cu\,2C^2Az + SO^3AzH^4O$$

On se sert d'une solution ~~titrée~~ de sulfate de cuivre contenant 23gr,09 de ce sel. Chaque centimètre cube × de cette solution correspond à 0gr,01 d'C^2AzH. (voir à la fin)

~~Ce chiffre 23,09 est obtenu ainsi : L'équivalent du sulfate de cuivre est 97 ; et celui de C^2AzH = 27. A un ~~centigr~~ milligramme de C^2AzH correspond donc~~

~~$$\frac{97 \times 0{,}001}{27 \times 2} = 0{,}002309 \text{ de sulfate de cuivre}$$~~

A 100cc d'eau de laurier-cerise on ajoute environ 1cc d'AzH^3 et on y verse goutte à goutte la solution cuivrique jusqu'à apparition de la teinte bleue persistante.

On lit le nb de cm³ de liqueur employés et on en déduit le titre de l'eau de laurier-cerise. On l'étend ensuite + ou - pour amener son titre à 0,050 p. 1000.

Il est bon d'additionner l'eau de laurier-cerise de quelques cc d'alcool pour empêcher la formation du trouble produit par ~~la formation~~ l'hydrobenzamide qui prend naissance par l'action de l'AzH^3 sur l'essence d'amandes amères contenue dans l'eau à titrer.

Le titrage serait évidemment de même si l'on avait à faire à une solution de cyanure alcalin.

<u>Moutarde noire</u> — La moutarde noire, semence fournie par le Sinapis nigra (crucifères) contient comme je l'ai déjà dit du myronate de potasse et de la myrosine, ferment analogue à l'émulsine qui en présence de l'eau dédouble le myronate de potasse en sulfate acide de potasse, glucose et essence de moutarde d'après la réaction :

$$C^{20}H^{18}KS^4O^{20} = S^2KHO^8 + C^8H^5AzS^2 + C^{12}H^{12}O^{12}$$

L'essence de moutarde ainsi obtenue est de l'éther allylsulfocyanique $C^6H^4(C^2AzSSH) = C^8H^5AzS^2$. Sa synthèse a en effet été réalisée par Bussy & Buignet en traitant l'éther

lylicadhydrique par le sulfocyanure de potassium.

$$C^6H^4(HI) + C^2AzS.KS = C^6H^4(C^2AzS.HS) + KI$$

~~Le myronate de potasse~~
L'essence de moutarde traitée par l'AzH³ se convertit en thiosinnamine ~~ou~~

$$C^8H^5AzS^2 + AzH^3 = C^8H^8Az^2S^2$$

Cette thiosinnamine est de l'urée allylsulfurée

$$C^8H^8Az^2S^2 = (C^2Az^2H^4S^2)C^6H^4.$$

Le myronate de potasse n'existe pas dans la moutarde blanche ; on se sert de ce fait pour en retirer la myrosine au moyen de l'alcool.

Le myronate de potasse au contraire est retiré de la moutarde noire au moyen de l'eau dans laquelle il est soluble.

× Ce chiffre 23,09 est facile à obtenir. L'équivalent du sulfate de cuivre est 97, celui de l'acide cyanhydrique 21.
A deux fois 21 de C^2AzH correspondent 97 de sulfate de cuivre : à ~~chaq~~ 0,01 g C^2AzH correspondra

$$\frac{97 \times 0,01}{21 \times 2} = 0,02309$$

1000 cc ou un litre de solution devront donc contenir

$$0,02309 \times 1000 = 23,09 \text{ sulfate cuivre.}$$

A. Sageh

